

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-47956

(P2002-47956A)

(43)公開日 平成14年2月15日 (2002.2.15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト(参考)
F 02 D 19/12		F 02 D 19/12	Z 3 G 0 9 1
B 01 D 53/86	ZAB	F 01 N 3/08	A 3 G 0 9 2
53/94		3/20	E 4 D 0 4 8
F 01 N 3/08		B 01 D 53/36	ZAB
3/20			1 0 2 B

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000-314025(P2000-314025)	(71)出願人 000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22)出願日	平成12年10月13日 (2000.10.13)	(74)上記1名の代理人 100088155 弁理士 長谷川 芳樹 (外1名)
(31)優先権主張番号	特願2000-161152(P2000-161152)	(71)出願人 000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長欲字横道41番 地の1
(32)優先日	平成12年5月26日 (2000.5.26)	(74)上記1名の代理人 100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(33)優先権主張国	日本 (JP)	

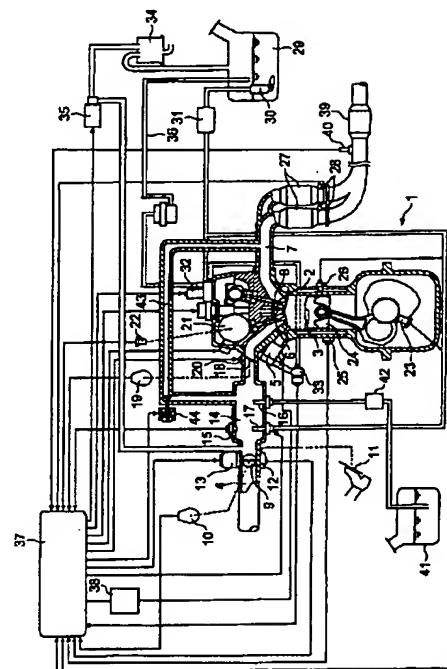
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 内燃機関の排気浄化方法

(57)【要約】

【課題】 本発明の目的は、NO_x吸蔵還元型の排気浄化触媒のSO_x被毒現象を抑止し、排気ガスの浄化率をより一層向上させることのできる内燃機関の排気浄化方法を提供する。

【解決手段】 本発明の内燃機関の排気浄化方法は、硫黄成分を酸化させる機能を有する金属元素と塩基性の金属元素とを含む硫黄成分固形化剤（固形化剤タンク41内に貯蔵）を用いて、内燃機関1の燃焼後に硫黄酸化物SO_xを生成させる原因となる硫黄成分を、排気通路7上に設置されたNO_x吸蔵還元型の排気浄化触媒39に排気ガスが流入する以前に固形化させることを特徴としている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 内燃機関の排気ガスを浄化する内燃機関の排気浄化方法において、

硫黄成分を酸化させる機能を有する金属元素と塩基性の金属元素とを含む硫黄成分固形化剤を用いて、前記内燃機関の燃焼後に硫黄酸化物を生成させる原因となる硫黄成分を、排気通路上に設置されたNO_x吸蔵還元型の排気浄化触媒に排気ガスが流入する以前に固形化させることを特徴とする内燃機関の排気浄化方法。

【請求項2】 前記硫黄成分固形化剤を、予め燃料に混合させておくことを特徴とする請求項1に記載の内燃機関の排気浄化方法。

【請求項3】 前記硫黄成分固形化剤を、燃料とは別に、吸気通路、燃焼室内、又は、排気通路において添加することを特徴とする請求項1に記載の内燃機関の排気浄化方法。

【請求項4】 前記硫黄成分固形化剤に含まれる、硫黄成分を酸化させる機能を有する金属元素が、遷移元素であることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の内燃機関の排気浄化方法。

【請求項5】 前記硫黄成分固形化剤に含まれる、塩基性の金属元素が、アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素であることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の内燃機関の排気浄化方法。

【請求項6】 前記硫黄成分固形化剤に含まれる、塩基性の金属元素が、カリウムの原子番号以上の原子番号を持つアルカリ金属元素であることを特徴とする請求項5に記載の内燃機関の排気浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、NO_x吸蔵還元型の排気浄化触媒のSO_x被毒による排気浄化率の低下を抑制し、排気ガスの浄化率をより一層高くすることのできる内燃機関の排気浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 内燃機関の排気ガスは、三元触媒などの排気浄化触媒によって浄化された後に大気に放出される。そして、このような排気浄化触媒の一つとして、排気ガス中に酸素O₂が過剰にあるときは窒素酸化物NO_xを吸蔵し、排気ガス中の酸素O₂が少ないときに吸蔵した窒素酸化物をNO_x放出して還元させる（このとき排気ガス中の一酸化炭素COや炭化水素HCは酸化される）、NO_x吸蔵還元型の排気浄化触媒も用いられるようになってきている。

【0003】 このような排気浄化触媒を用いることによって、リーン運転時の排気ガス中の窒素酸化物NO_xを吸蔵し、ストイキ又はリッチ運転時に吸蔵した窒素酸化物NO_xを放出・還元することによって、排気浄化率をより一層向上させることができる。このようなNO_x吸蔵還元型の排気浄化触媒は、通常のエンジンよりもリーン運転

を積極的に行うリーンバーンエンジンの排気浄化率を向上させるのに有用で、燃費改善との両立にも寄与している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、これらのNO_x吸蔵還元型の排気浄化触媒は、窒素酸化物NO_xよりも硫黄酸化物SO_xをより安定的に吸蔵してしまうという性質を有している。排気ガス中の硫黄酸化物SO_xは、燃料中やエンジンオイル中に含まれる硫黄成分が、内燃機関の燃焼によって酸化されることによって生じる。燃料中やエンジンオイル中に含まれる硫黄成分は微量であるが、NO_x吸蔵還元型の排気浄化触媒に安定的に吸蔵されてしまうために吸蔵量は徐々に蓄積されて増加する。NO_x吸蔵還元型の排気浄化触媒に硫黄酸化物SO_xが多量に吸蔵されてしまうと、窒素酸化物NO_xの吸蔵と放出・還元とを適正に行えなくなってしまう。これが、いわゆる、NO_x吸蔵還元型の排気浄化触媒における「SO_x被毒」現象である。

【0005】 従来のNO_x吸蔵還元型の排気浄化触媒においては、新品時には吸蔵能力のほとんどが窒素酸化物NO_xの吸蔵に用いられるが、SO_x被毒を受けると吸蔵能力の僅かしか窒素酸化物NO_xの吸蔵に用いられなくなってしまう。このSO_x被毒現象を抑制することができれば、窒素酸化物NO_xの吸蔵可能量や放出可能量を大きくとることができ、NO_x吸蔵還元型の排気浄化触媒の排気浄化性能を大幅に向上させることができる。なお、このようなNO_x吸蔵還元触媒のSO_x被毒を抑制するものとして、特開2000-27712号公報に記載のものなども知られているが、まだその効果は充分でなく、発明者らは更なる排気ガスの浄化性能向上を目指して本発明を達成した。

【0006】 従って、本発明の目的は、NO_x吸蔵還元型の排気浄化触媒のSO_x被毒現象を抑制し、排気ガスの浄化率をより一層向上させることのできる内燃機関の排気浄化方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 請求項1に記載の内燃機関の排気浄化方法は、内燃機関の排気ガスを浄化する内燃機関の排気浄化方法において、硫黄成分を酸化させる機能を有する金属元素と塩基性の金属元素とを含む硫黄成分固形化剤を用いて、内燃機関の燃焼後に硫黄酸化物を生成させる原因となる硫黄成分を、排気通路上に設置されたNO_x吸蔵還元型の排気浄化触媒に排気ガスが流入する以前に固形化させることを特徴としている。

【0008】 請求項2に記載の内燃機関の排気浄化方法は、請求項1に記載の発明において、硫黄成分固形化剤を、予め燃料に混合させておくことを特徴としている。

【0009】 請求項3に記載の内燃機関の排気浄化方法は、請求項1に記載の発明において、硫黄成分固形化剤を、燃料とは別に、吸気通路、燃焼室内、又は、排気通路において添加することを特徴としている。

【0010】請求項4に記載の内燃機関の排気浄化方法は、請求項1～3の何れかに記載の発明において、硫黄成分固化剤に含まれる、硫黄成分を酸化させる機能を有する金属元素が、遷移元素であることを特徴としている。

【0011】請求項5に記載の内燃機関の排気浄化方法は、請求項1～4の何れかに記載の発明において、硫黄成分固化剤に含まれる、塩基性の金属元素が、アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素であることを特徴としている。

【0012】請求項6に記載の内燃機関の排気浄化方法は、請求項5に記載の発明において、こ硫黄成分固化剤に含まれる、塩基性の金属元素が、カリウムの原子番号以上の原子番号を持つアルカリ金属元素であることを特徴としている。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の排気浄化方法の一実施形態について、以下に説明する。本実施形態の浄化方法を行う浄化装置を有する内燃機関（エンジン）1を図1に示す。

【0014】以下に説明するエンジン1は、多気筒エンジンであるが、ここではそのうちの一気筒のみを断面図として示す。エンジン1は、燃料を直接シリンダ3内に噴射する筒内噴射型エンジンであり、リーンバーン（希薄燃焼）エンジンである。エンジン1は、点火プラグ2によって各シリンダ3内の混合気に対して点火を行うことによって駆動力を発生する。エンジン1の燃焼に際して、外部から吸入した空気は吸気通路4を通り、インジェクタ5から噴射された燃料と混合されて混合気となる。シリンダ3の内部と吸気通路4との間は、吸気バルブ6によって開閉される。シリンダ3の内部で燃焼された混合気は、排気ガスとして排気通路7に排気される。シリンダ3の内部と排気通路7との間は、排気バルブ8によって開閉される。

【0015】吸気通路4上には、シリンダ3内に吸入される吸入空気量を調節するスロットルバルブ9が配設されている。このスロットルバルブ9には、その開度を検出するスロットルポジションセンサ10が接続されている。スロットルバルブ9に付随して、アクセルペダル11の踏み込み位置を検出するアクセルポジションセンサ12や、スロットルバルブ9を駆動するスロットルモータ13なども配設されている。また、図1に示されていないが、吸気通路4上には吸入空気の温度を検出する吸気温センサも取り付けられている。

【0016】また、スロットルバルブ9の下流側には、サージタンク14が形成されており、サージタンク14の内部に、バキュームセンサ15及びコールドスタートインジェクタ17が配設されている。バキュームセンサ15は、吸気通路4内の圧力（吸気管圧力）を検出する。コールドスタートインジェクタ17は、エンジン1

の冷間始動性を向上させるためのもので、冷間始動時にサージタンク14内に燃料を拡散噴霧させて均質な混合気を形成させるものである。

【0017】サージタンク14のさらに下流側には、スワールコントロールバルブ18が配設されている。スワールコントロールバルブ18は、希薄燃焼（成層燃焼）時にシリンダ3の内部に安定したスワールを発生させるためのものである。スワールコントロールバルブ18に付随して、スワールコントロールバルブ18の開度を検出するSCVポジションセンサ19やスワールコントロールバルブ18を駆動するDCモータ20なども配設されている。

【0018】また、本実施形態のエンジン1における吸気バルブ6は、その開閉タイミングを可変バルブタイミング機構21によって可変制御することができる。吸気バルブ6の開閉状況は、吸気バルブ6を開閉させるカムが形成されているカムシャフトの回転位置を検出するカムポジションセンサ22によって検出できる。さらに、エンジン1のクランクシャフト近傍には、クランクシャフトの回転位置を検出するクランクポジションセンサ23が取り付けられている。クランクポジションセンサ23の出力からは、シリンダ3内のピストン24の位置や、エンジン回転数を求めるなどできる。エンジン1には、エンジン1のノッキングを検出するノックセンサ25や冷却水温度を検出する水温センサ26も取り付けられている。

【0019】一方、排気通路7上には、エンジン1本体に近い側に、通常の三元触媒である始動時触媒27が配設されている。始動時触媒27は、エンジン1の燃焼室（シリンダ3）に近いので排気ガスによって昇温されやすく、エンジン始動直後に、より早期に触媒活性温度にまで上昇して排気ガス中の有害物質を浄化するように配設されている。このエンジン1は四気筒であり、二気筒毎に一つずつ、計二つの始動時触媒27が取り付けられている。各始動時触媒27には、それぞれ排気温センサ28が取り付けられており、排気温センサ28は排気ガスの温度を検出している。

【0020】始動時触媒27の下流側では排気管が一つにまとめられてNOx吸蔵還元型の排気浄化触媒39が配設されている。このNOx吸蔵還元型の排気浄化触媒39については、追って詳しく説明する。排気浄化触媒39の上流側には、排気浄化触媒39に流入する排気ガスの排気空燃比を検出する空燃比センサ40が取り付けられている。空燃比センサ40としては、排気空燃比をリッチ域からリーン域にかけてリニアに検出し得るリニア空燃比センサや、排気空燃比がリッチ域にあるリーン域にあるかをオン-オフ的に検出する0%センサ（酸素センサ）などが用いられる。

【0021】さらに、排気通路7から吸気通路4にかけて、排気ガスを還流させる外部EGR（Exhaust Gas Recirc

ulation) 通路4 3 が形成されている。外部EGR通路4 3 の吸気通路4 側はサージタンク1 4 に接続され、排気通路7 側は始動時触媒2 7 の上流側に接続されている。外部EGR通路4 3 上には、還流させる排気ガス量を調節するEGRバルブ4 4 が配設されている。EGR機構は、吸気通路4 内の吸気管負圧を利用して排気ガスの一部を吸気通路4 に戻し、NOx生成抑制効果や燃費向上効果を得るものである。なお、吸気バルブ6 の開閉タイミングを制御することで同様の効果を得る内部EGR制御も併用され得る。

【0022】エンジン1 のインジェクタ5 には、燃料タンク2 9 に貯蔵された燃料が送出用の低圧フューエルポンプ3 0 によって送出され、これがフューエルフィルタ3 1 を経過して高圧フューエルポンプ3 2 によって高圧化された後に供給される。このエンジン1 は希薄燃焼可能なものであり、良好な希薄燃焼(成層燃焼)を行わせるために圧縮行程中のシリンダ3 内に燃料を直接噴射して成層燃焼に適した状態を形成させなくてはならず、そのために燃料を高圧にしてからインジェクタ5 によって噴射する。

【0023】インジェクタ5 に付随して、精密な制御を行うために燃料の圧力を検出する燃圧センサ3 3 も配設されている。高圧フューエルポンプ3 2 は、エンジン1 の動力、即ち、排気バルブ8 側のカムシャフトの回転を利用して燃料を高圧化している。なお、コールドスタートインジェクタ1 7 に対しては、低圧フューエルポンプ3 0 によって送出された燃料がそのまま供給される。

【0024】燃料タンク2 9 に付随して、燃料タンク2 9 内で蒸発した燃料を捕集するチャコールキャニスタ3 4 が配設されている。チャコールキャニスタ3 4 は、内部に活性炭フィルタを有しており、この活性炭フィルタで蒸発燃料を捕集する。そして、捕集された燃料は、バージコントロールバルブ3 5 によってバージ量を制御されつつ、吸気通路4 にバージされてシリンダ3 内で燃焼される。なお、燃料タンク2 9 には、燃料噴射されなかった残りの燃料を燃料タンクに戻すリターンパイプ3 6 も取り付けられている。

【0025】上述した点火プラグ2 、インジェクタ5 、スロットルポジションセンサ1 0 、アクセルポジションセンサ1 2 、スロットルモータ1 3 、バキュームセンサ1 5 、コールドスタートインジェクタ1 7 、DCモータ2 0 、可変バルブタイミング機構2 1 のアクチュエータ、カムポジションセンサ2 2 、クランクポジションセンサ2 3 、ノックセンサ2 5 、水温センサ2 6 、排気温センサ2 8 、バージコントロールバルブ3 5 、空燃比センサ4 0 、EGRバルブ4 4 、吸気温センサやその他のアクチュエータ類・センサ類は、エンジン1 を総合的に制御する電子制御ユニット(ECU)3 7 と接続されている。

【0026】なお、図1に示されるシステムでは、ECU3 7 とインジェクタ5 との間に電子制御ドライブユニ

ット(EDU)3 8 が設けられている。EDU3 8 は、ECU3 7 からの駆動電流を增幅して、高電圧・大電流によってインジェクタ5 を駆動するためのものである。これらのアクチュエータ類・センサ類は、ECU3 7 からの信号に基づいて制御され、あるいは、検出結果をECU3 7 に対して送出している。ECU3 7 は、内部に演算を行うCPUや演算結果などの各種情報量を記憶するRAM、バッテリによってその記憶内容が保持されるバックアップRAM、各制御プログラムを格納したROM等を有している。ECU3 7 は、吸気通路内圧力や空燃比などの各種情報量に基づいてエンジン1 を制御する。

【0027】NOx吸蔵還元型の排気浄化触媒3 9 について説明する。

【0028】排気浄化触媒3 9 は、表面にアルミナの薄膜層がコーティングされた担体上に、白金やパラジウムやロジウムなどの貴金属の他にアルミナコーティング層上に、アルカリ金属(K, Na, Li, Csなど)、アルカリ土類金属(Ba, Caなど)又は希土類元素(La, Yなど)などをもさらに担持させ、エンジンがリーン空燃比で運転されたときに排気ガス中に含まれるNOxを吸蔵させることができるようにしたものである。このため、排気浄化触媒3 9 は、通常の三元触媒としての機能、即ち、理論空燃比近傍で燃焼されたときの排気ガス内のHC, CO, NOxを浄化する機能に加えて、リーン空燃比で排気ガス中に含まれるNOxを吸蔵することができる。

【0029】排気浄化触媒3 9 に吸蔵されたNOxは、リッチ空燃比あるいは理論空燃比(トイキ空燃比)で燃焼されたときに放出され、排気ガス中のHC, COによって還元されて浄化される(このときHC, COは同時に酸化されて浄化される)。このため、排気浄化触媒3 9 のNOx吸蔵量が一杯に近づいたと判断されたときは、リッチ空燃比で短時間エンジンを運転して吸蔵されたNOxを還元させる、いわゆるリッチスパイク運転が強制的に行われる場合もある。

【0030】排気浄化触媒3 9 は、上述したように、NOxよりもSOxを安定的に吸蔵してしまうという性質を有しており、これによってSOx被毒現象が生じる。本実施形態では、このようなSOxの原因となる硫黄成分を固形化してしまい、排気ガス中のSOx濃度を低減し、NOx吸蔵還元型の排気浄化触媒3 9 に吸蔵されるSOxの量を減らす。この結果、排気浄化触媒3 9 のNOx吸蔵還元に用いられる容量(NOx吸蔵可能量)が拡大し、排気ガス中のNOxの浄化率を向上させることができる。

【0031】例えば、運転状態によっては、上述したリッチスパイク運転ができない場合もあるので、排気浄化触媒3 9 のNOx吸蔵可能量は大きい方が良く、吸蔵可能量が大きければ、NOxを吸蔵しきれないで下流側にNOxを流出させてしまうことを回避することができる。本実施形態の浄化方法は、硫黄成分を固形化するために硫黄成分固形化剤を用いる。

【0032】硫黄成分固形化剤（以下、単に「固形化剤」とも言う）を用いて排気ガス中の硫黄成分を固形化するが、その固形化は、排気浄化触媒39に流入する以前に固形化すればよい。この場合、硫黄成分固形化剤の添加は、シリンド3よりも上流側の吸入空気中に添加しても良いし、シリンド3内で添加しても良いし、シリンド3から排出された排気ガスに対して添加しても良い。また、燃料（ガソリン）に予め添加されても良いし、燃料タンクへ添加しても良い。

【0033】本実施形態の固形化剤は、硫黄成分を酸化させる機能を有する金属元素（以下、単に「酸化機能を有する金属元素」とも言う）と、塩基性の金属元素とを含んでいる。この両成分を有していることによって、硫黄成分を効果的に固形化することができる。ここで、酸化機能を有する金属元素は、遷移元素であると効果的である。さらに、塩基性の金属元素としては、アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素であることが好ましく、特に、カリウムの原子番号以上の原子番号を持つアルカリ金属であることが特に好ましい。

【0034】酸化機能を有する金属元素としては、具体的には、Pt, Pd, Rh, Fe, Ce, In, Ag, Au, Irがある。このうち、In以外のものが遷移元素である。一方、塩基性の金属元素としては、具体的には、Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al, Zn, Zr, Laがある。このうち、アルカリ金属は、Li, Na, K, Rb, Cs, Frであり、このうち、カリウムの原子番号以上の原子番号を持つものは、K, Rb, Cs, Frである。アルカリ土類金属は、Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Raである。

【0035】硫黄成分の固形化は、以下のように行われると思われる（ここで、酸化機能を有する金属元素をM₁とし、塩基性の金属元素をM₂とする）。エンジン1の燃焼によって、SO₂やSO₃が生成される。そして、これらが、

SO₂-(M₁) → SO₃ → M₂SO₃ → M₂SO₄ …①
のように反応する。

【0036】上述したように、固形化剤に酸化機能を有する金属元素を含有させることによって、硫黄成分の酸

化反応が進みやすくなる。即ち、上記①に示されるように、SO₂がSO₃になりやすくなり、硫黄の固形化率を向上させることができる。そして、酸化された硫黄酸化物は、塩基性の金属元素によって、亜硫酸塩や硫酸塩として固形化される。

【0037】このとき、塩基性の金属元素として、カリウムの原子番号以上の原子番号を持つアルカリ金属を用いることによって、硫黄成分の固形化率を向上させることができる。これは、カリウムの原子番号以上の原子番号を持つアルカリ金属は塩基性が強いので硫黄成分と結び付きやすく、上述した①以外に、

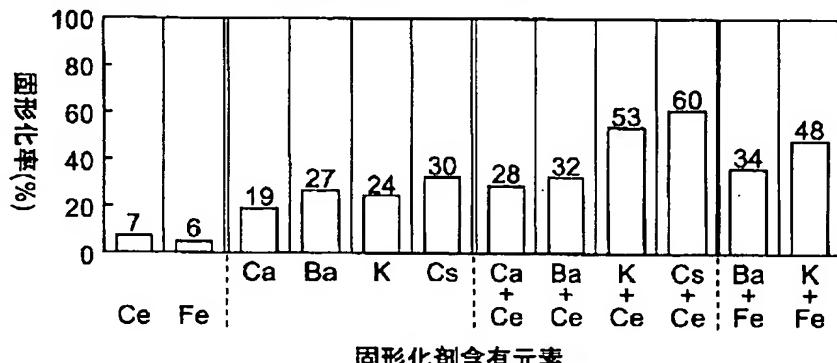
SO₂ → M₂SO₂-(M₁) → M₂SO₃ → M₂SO₄ …②
のような反応が起き、結果として硫黄成分の固形化率が向上するものと考えられる。（上記②では、酸化機能を有する金属元素M₁は、亜硫酸ガスSO₂と塩基性の金属元素M₂との化合物M₂SO₂を酸化させると考えられる。）

【0038】通常、エンジン1などの内燃機関の燃焼時のような燃焼時の高温下では、SO₂は、一旦SO₃に酸化されるが、化学平衡的にSO₃ガスよりも亜硫酸ガスSO₂状態となるため、上述した②の反応も起きないと、硫黄の固形化率向上は望めない。なお、SO_xとしては、SOなどもあり得るが、これは酸化されることによってSO₂やSO₃となるので、その後は上述したように固形化される。

【0039】上述した固形化剤の効果を実験的に検証した。実験には、硫黄分を重量比で500ppm含有する燃料中に固形化剤を投入したものを試験燃料として用いた。エンジン回転数が2000rpm、負荷が60Nmの条件でエンジンを運転したときの排気ガス中のSO_x濃度を測定し、固形化剤を投入しない通常の燃料で運転したときの排気ガス中のSO_x濃度からの減少分を硫黄成分の固形化率として算出した。なお、固形化剤の投入量は、固形化剤に含まれる塩基性の金属元素(M₂)と燃料中に含まれる硫黄による生成硫黄塩(M₂SO₄)の理論モル数から計算される。各固形化剤として各元素を含有させた場合の硫黄成分の固形化率を次の【表1】に示す。

【0040】

【表1】



【0041】〔表1〕から明らかなように、酸化機能を有する金属元素(Ce, Fe)のみの場合は塩を形成するための相手がないので、当然ながらほとんど効果がない。塩基性金属元素(Ca, Ba, K, Cs)のみを含む場合は、固形化率20%~30%程度の効果があるが、これら両者を含有させた場合は更なる効果がある。特に、塩基性金属として、カリウムの原子番号以上の原子番号を有するアルカリ金属元素(K, Cs)を用いると飛躍的な効果がある。さらに、ここで用いた酸化機能を有する金属元素(Ce, Fe)では、Ceを塩基性金属と併用する場合の方が固形化率が良く、KとCeの組み合わせが一番固形化率が良かった。

【0042】なお、固形化剤は、酸化機能を有する金属元素や塩基性を有する金属元素をイオンとして含んでいても良いし、可溶性の化合物として含んでいても良い。固形化剤は、固体でも液体でも、あるいは、気体でも良く、上述した可溶性の化合物も溶剤に溶かしたものや、燃料となるガソリンを溶剤として溶ける固体など、様々な形態で提供され得る。

【0043】例えば、塩基性金属の化合物であるクエン酸カリウムやナフテン酸カルシウムをエタノールに溶かして溶液中でイオンとし、これを燃料であるガソリンに添加することが考えられる。あるいは、塩基性金属の化合物である炭酸カリウムや炭酸ナトリウムや水酸化カルシウムを水で溶かして水溶液中でイオンとし、これを吸気通路やシリンド、排気通路上に噴霧して添加することも考えられる。

【0044】上述したように、排気ガス中に含まれる硫黄成分の大部分を固形化させてしまうことによって、NO_x吸収還元型の排気浄化触媒39にSO_xが吸収され難くなるため、その分、排気浄化触媒39の吸収能力をNO_xの吸収に用いることができ、NO_xの浄化率を向上させることができる。

【0045】固形化剤を添加するには、上述したように、いくつかの方法が考えられる。まず、上述した硫黄成分固形化剤を燃料に混合させておく場合について簡単に説明する。上述した図1の内燃機関は、この場合の構成を示してある。この場合、吸排気系及び燃料系を含むエンジン1全体が固形化剤を固形化させる硫黄成分固形化手段として機能している。ここでは、塩基性のアルカリ金属元素としてカリウムを用いており、クエン酸カリウムをエタノールに溶かした溶液を固定化剤として使用する。この固定化剤には、酸化機能を有する遷移金属元素として、Ceをオクチル酸セリウムとしてさらに含有させている。

【0046】この固形化剤を燃料タンク29内に投入した。固形化剤の投入は、ガソリンタンクに燃料を一杯まで補充した直後などに行えば、燃料であるガソリンとの混合比を所定の混合比にしやすく都合がよい。このように、燃料であるガソリンに固形化剤を添加すれば、燃料

をシリンド3内に噴射して燃焼させることによって、上述した硫黄成分を固形化する反応が起こり、排気ガス中の硫黄成分(その元は燃料中、又は、エンジンオイル中の硫黄成分)が固形化され、排気浄化触媒39に吸収されなくなる。

【0047】次に、上述した硫黄成分固形化剤を吸気通路4上に噴霧させることによって添加する場合について簡単に説明する。この場合のエンジン1及びその周辺の構成を図2に示す。なお、上述した図1に示されるものと同一又は同等の構成部位に関しては同一の符号を付し、その詳しい説明は省略する。ここでは、塩基性のアルカリ金属元素としてカリウムを用いており、水酸化カリウム水溶液を固定化剤として使用する。この固定化剤には、酸化機能を有する遷移金属元素として、Ceをオクチル酸セリウムとしてさらに含有させている。

【0048】そして、この固形化剤を溜めておく固形化剤タンク41が、エンジン1に付随して配設されている。固形化剤タンク41からサージタンク14まで配管が配設されており、この配管の先端には、サージタンク14内に向けて固形化剤を噴霧する噴霧ノズル16が接続されている。また、この配管の途中には、固形化剤を噴霧するための噴霧ポンプ42が配設されている。噴霧ポンプ42は、バッテリの電力あるいは、エンジン1の出力の一部によって駆動される。さらに、噴霧ノズル16は、上述したECU37に接続されており、ECU37によって固形化剤の噴霧タイミングや噴霧量が制御される。

【0049】噴霧ノズル16を用いて、吸入空気に対して固形化剤を噴霧すると、これがそのままシリンド3内に吸気されてインジェクタ5から噴射された燃料と共に燃焼される。この結果、上述した硫黄成分を固形化する反応が起こり、排気ガス中の硫黄成分(その元は燃料中、又は、エンジンオイル中の硫黄成分)が固形化され、排気浄化触媒39に吸収されなくなる。この場合、吸排気系及び燃料系を含むエンジン1全体と、固形化剤を供給する噴霧ノズル16、固形化剤タンク41、噴霧ポンプ42などが固形化剤を固形化させる硫黄成分固形化手段として機能している。

【0050】次に、上述した硫黄成分固形化剤をシリンド3内に噴霧させることによって添加する場合について簡単に説明する。この場合のエンジン1及びその周辺の構成を図3に示す。なお、上述した図1及び図2に示されるものと同一又は同等の構成部位に関しては同一の符号を付し、その詳しい説明は省略する。ここでも、塩基性のアルカリ金属元素としてカリウムを用いており、水酸化カリウム水溶液を固定化剤として使用する。この固定化剤には、酸化機能を有する遷移金属元素として、Ceをオクチル酸セリウムとしてさらに含有させている。

【0051】そして、この固形化剤を溜めておく固形化剤タンク41が、エンジン1に付随して配設されてい

る。固化化剤タンク41からシリンダ3まで配管が配されており、この配管の先端には、シリンダ3の内部に向けて固化化剤を噴霧する噴霧ノズル16が接続されている。また、この配管の途中には、固化化剤を噴霧するための噴霧ポンプ42が配設されている。噴霧ポンプ42は、バッテリの電力あるいは、エンジン1の出力の一部によって駆動される。さらに、噴霧ノズル16は、上述したECU37に接続されており、ECU37によって固化化剤の噴霧タイミングや噴霧量が制御される。

【0052】噴霧ノズル16を用いて、シリンダ3内に固化化剤を噴霧すると、上述した硫黄成分を固化化する反応が起こり、排気ガス中の硫黄成分（その元は燃料中、又は、エンジンオイル中の硫黄成分）が固化化され、排気浄化触媒39に吸収されなくなる。この場合も、吸排気系及び燃料系を含むエンジン1全体と、固化化剤を供給する噴霧ノズル16、固化化剤タンク41、噴霧ポンプ42などが固化化剤を固化化させる硫黄成分固化化手段として機能している。

【0053】次に、上述した硫黄成分固化化剤を排気通路7上に噴霧させることによって添加する場合について簡単に説明する。この場合のエンジン1及びその周辺の構成を図4に示す。なお、上述した図1～図3に示されるものと同一又は同等の構成部位に関しては同一の符号を付し、その詳しい説明は省略する。ここでも、塩基性のアルカリ金属元素としてカリウムを用いており、水酸化カリウム水溶液を固定化剤として使用する。この固定化剤には、酸化機能を有する遷移金属元素として、Ceをオクチル酸セリウムとしてさらに含有させている。

【0054】そして、この固化化剤を溜めておく固化化剤タンク41が、エンジン1に付随して配設されている。固化化剤タンク41から排気通路7まで配管が配されており、この配管の先端には、排気浄化触媒39の上流側の排気通路7上に固化化剤を噴霧する噴霧ノズル16が接続されている。また、この配管の途中には、固化化剤を噴霧するための噴霧ポンプ42が配設されている。噴霧ポンプ42は、バッテリの電力あるいは、エンジン1の出力の一部によって駆動される。さらに、噴霧ノズル16は、上述したECU37に接続されており、ECU37によって固化化剤の噴霧タイミングや噴霧量が制御される。

【0055】噴霧ノズル16を用いて、排気通路7上に固化化剤を噴霧すると、固化化剤は硫黄成分を含む排気ガスと混ざり合い、上述した硫黄成分を固化化する反応が起こる。この反応時には、排気ガスの持つ熱が反応を促進させ得る。この反応によって、排気ガス中の硫黄成分（その元は燃料中、又は、エンジンオイル中の硫黄成分）が固化化され、排気浄化触媒39に吸収されなくなる。この場合も、吸排気系及び燃料系を含むエンジン1全体と、固化化剤を供給する噴霧ノズル16、固化化剤タンク41、噴霧ポンプ42などが固化化剤を固化化させる硫黄成分固化化手段として機能している。

させる硫黄成分固化化手段として機能している。

【0056】次に、上述した硫黄成分固化化剤を外部EGR通路43上に噴霧させることによって添加する場合について簡単に説明する。この場合のエンジン1及びその周辺の構成を図5に示す。なお、上述した図1～図4に示されるものと同一又は同等の構成部位に関しては同一の符号を付し、その詳しい説明は省略する。ここでも、塩基性のアルカリ金属元素としてカリウムを用いており、水酸化カリウム水溶液を固定化剤として使用する。この固定化剤には、酸化機能を有する遷移金属元素として、Ceをオクチル酸セリウムとしてさらに含有させている。

【0057】そして、この固化化剤を溜めておく固化化剤タンク41が、エンジン1に付随して配設されている。固化化剤タンク41から外部EGR通路43上まで配管が配されており、この配管の先端には、外部EGR通路43上の内部に固化化剤を噴霧する噴霧ノズル16が接続されている。また、この配管の途中には、固化化剤を噴霧するための噴霧ポンプ42が配設されている。噴霧ポンプ42は、バッテリの電力あるいは、エンジン1の出力の一部によって駆動される。さらに、噴霧ノズル16は、上述したECU37に接続されており、ECU37によって固化化剤の噴霧タイミングや噴霧量が制御される。

【0058】噴霧ノズル16を用いて、外部EGR通路43上に固化化剤を噴霧すると、固化化剤は硫黄成分を含む排気ガスと混ざり合い、さらに、吸気通路4上で吸入空気と混ざり合い、これがそのままシリンダ3内に吸気されてインジェクタ5から噴射された燃料と共に燃焼される。この結果、上述した硫黄成分を固化化する反応が起こる。この反応によって、排気ガス中の硫黄成分（その元は燃料中、又は、エンジンオイル中の硫黄成分）が固化化され、排気浄化触媒39に吸収されなくなる。この場合も、吸排気系及び燃料系を含むエンジン1全体と、固化化剤を供給する噴霧ノズル16、固化化剤タンク41、噴霧ポンプ42などが固化化剤を固化化させる硫黄成分固化化手段として機能している。

【0059】

【発明の効果】請求項1に記載の発明によれば、硫黄成分固化化剤によって、内燃機関の燃焼後に硫黄酸化物を生成させる原因となる硫黄成分を、排気通路上に設置されたNOx吸収還元型の排気浄化触媒に排気ガスが流入する以前に固化化させるので、NOx吸収還元型の排気浄化触媒のSOx被毒を抑止し、排気ガスの浄化をより一層向上させることができる。そして、重要なこととして、上述した硫黄成分固化化剤が、硫黄成分を酸化させる機能を有する金属元素と塩基性の金属元素とを含んでいる。この結果、排気浄化触媒のSOx被毒の原因となる硫黄酸化物を効果的に固化化することができ、浄化性能の向上を確実に実現することができる。

【0060】請求項2に記載の発明によれば、硫黄成分固化剤を燃料に含有させることで、燃料量に対する硫黄成分固化剤の添加量の比率調整が容易となる。一方、請求項3に記載の発明によれば、硫黄成分固化剤を、燃料とは別に、吸気通路、燃焼室内、又は、排気通路において添加するので、固化化の反応に適した添加位置及び添加時期を選択できると共に、内燃機関の運転状態などに応じて添加量（添加したくない場合も含む）を調整することができる。何れの場合も、硫黄成分の固化化率向上に寄与する。状況に応じて最適な方を採用すればよい。

【0061】請求項5に記載の発明によれば、アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素である塩基性の金属元素が硫黄成分と反応しやすく、塩(固形物)を形成しやすいので、硫黄成分の固形化率を向上させることができる。この場合、請求項6に記載のように、塩基性の金属元素がカリウムの原子番号以上の原子番号を持つアルカリ金属元素であると、特に硫黄成分と塩(固形物)を形成しやすいので、硫黄成分の固形化率をより一層向上

させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の排気浄化方法の第一実施形態を実施する内燃機関及びその周辺を示す構成図である。

【図2】本発明の排気浄化方法の第二実施形態を実施する内燃機関及びその周辺を示す構成図である。

【図3】本発明の排気浄化方法の第三実施形態を実施する内燃機関及びその周辺を示す構成図である。

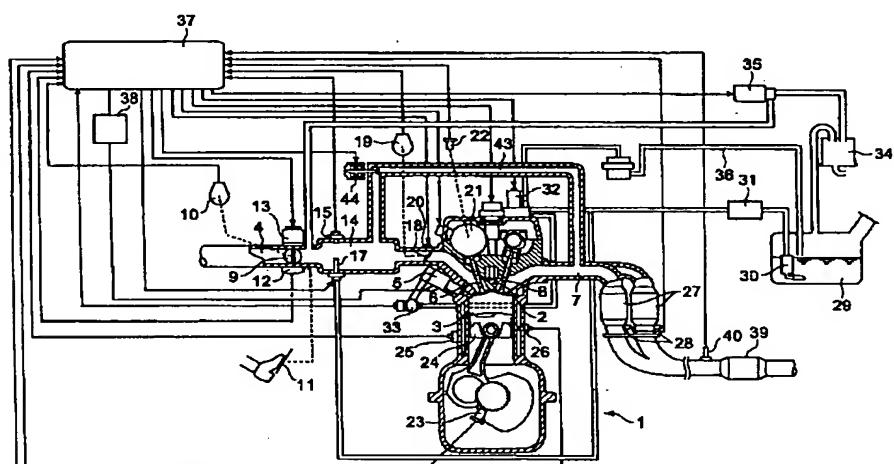
【図4】本発明の排気浄化方法の第四実施形態を実施する内燃機関及びその周辺を示す構成図である。

【図5】本発明の排気浄化方法の第五実施形態を実施する内燃機関及びその周辺を示す構成図である。

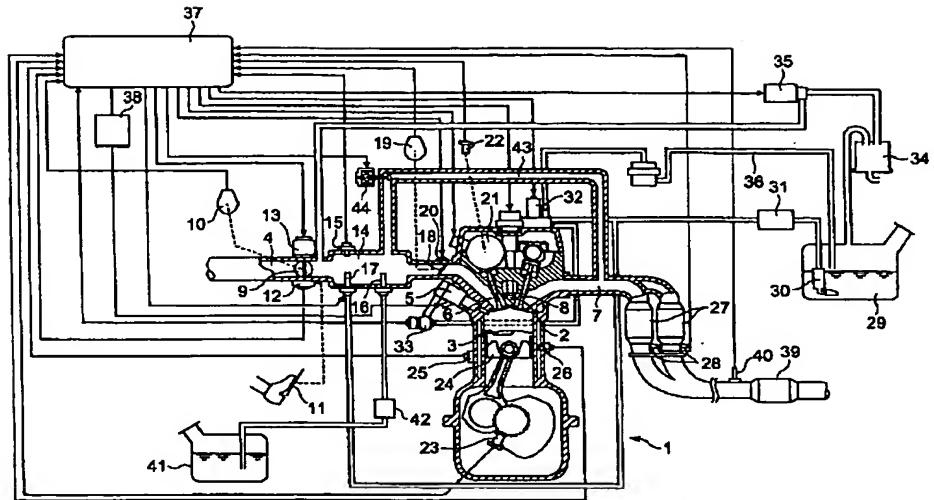
【符号の説明】

1 …エンジン（内燃機関）、3 …シリンダ、4 …吸気通路、7 …排気通路、8 …排気バルブ、16 …噴霧ノズル、27 …始動時触媒、29 …燃料タンク、39 …排気浄化触媒（NO_x吸収還元型）、41 …固体化剤タンク、42 …噴霧ポンプ、43 …外部EGR通路。

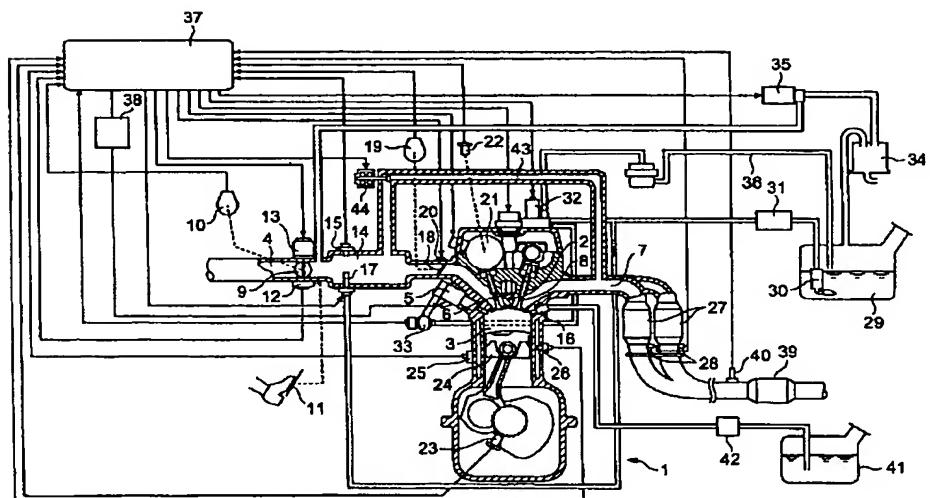
[图 1-1]



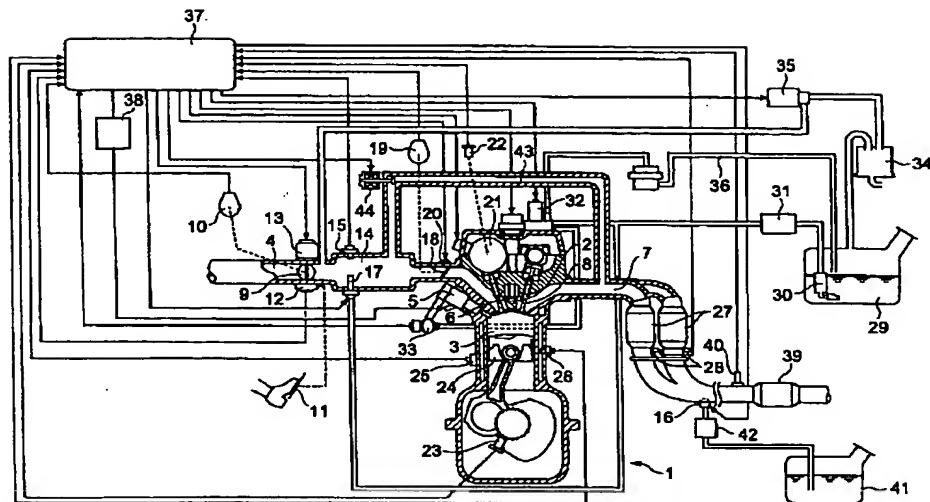
【図2】



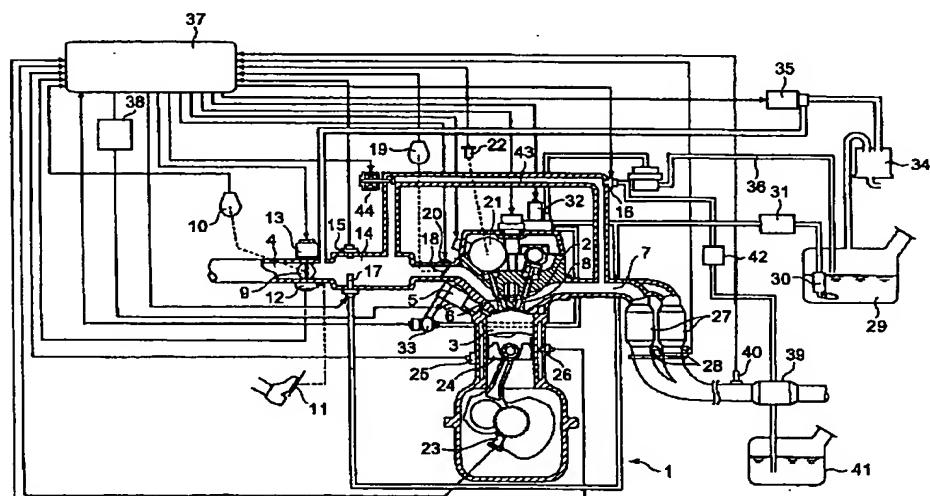
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テマコード (参考)

B 0 1 D 53/36

1 0 2 Z

(72) 発明者 水野 達司

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

(72) 発明者 辻 健二

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

(72) 発明者 竹内 雅彦

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

(72) 発明者 加藤 健治

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

(72) 発明者 伊藤 隆晟 Fターミ (参考) 3G091 AA11 AA12 AA17 AA24 AB03
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内 AB06 AB11 AB15 BA11 BA13
BA20 CA15 CB01 EA01 EA06
EA07 EA08 EA09 EA10 EA16
EA17 EA19 EA34 FB10 GA06
GB02Z GB03Z GB04Z GB05Z
GB06Z GB07Z HA03 HA10
3G092 AA01 AA06 AA09 AA10 AA11
AA17 AB02 AB16 CB01 DC14
DE14Y DF01 DF02 DF03
EA29 FA13 FA17 FA20 FA37
HA01Z HA04Z HA05Z HA06Z
HA13Z HB01Z HC05Z HC08Z
HD01Z HD05Z HE01Z HE03Z
HE08Z
4D048 AA06 AB01 AB02 AB03 AB05
BA02X BA02Y BA03X BA03Y
BA08Y BA14X BA15X BA16Y
BA17Y BA18X BA19X BA19Y
BA30Y BA31Y BA33Y BA34Y
BA36X BA36Y BA41X BC01
BC04 CC32 CC38 CC46 EA04

(72) 発明者 小倉 義次
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

(72) 発明者 河村 哲雄
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

(72) 発明者 木村 希夫
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-047956
 (43)Date of publication of application : 15.02.2002

1)Int.CI.

F02D 19/12
 B01D 53/86
 B01D 53/94
 F01N 3/08
 F01N 3/20

1)Application number : 2000-314025

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP
 TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

2)Date of filing : 13.10.2000

(72)Inventor : MIZUNO TATSUJI
 TSUJI SHINJI
 TAKEUCHI MASAHIKO
 KATO KENJI
 ITO TAKAAKI
 OGURA YOSHITSUGU
 KAWAMURA TETSUO
 KIMURA MAREO

3)Priority

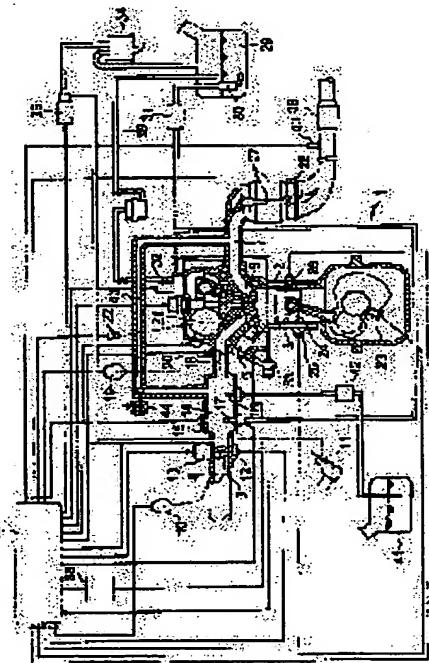
Priority number : 2000161152 Priority date : 26.05.2000 Priority country : JP

4) EXHAUST EMISSION CONTROL METHOD FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

7)Abstract:

ROBLEM TO BE SOLVED: To provide an exhaust emission control method for an internal combustion engine capable of suppressing SOx isoning phenomenon of exhaust gas purifying catalyst of NOx storage duction type and improving a purification rate of exhaust gas further.

DLUTION: In this exhaust emission control method for the internal mbustion engine, sulfur content which becomes the cause for generating Ifur oxide SOx after combustion in the internal combustion engine 1 is lidified before exhaust gas flows into the exhaust gas purifying catalyst of NOx storage reduction type provided in an exhaust passage 7 using Ifur content solidifying agent (stored in a solidifying agent tank 41) ntaining metallic element having a function for oxidizing sulfur component d basic metallic element.



GAL STATUS

Date of request for examination] 17.03.2003

Date of sending the examiner's decision of rejection]

NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any
changes caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

*** shows the word which can not be translated.

In the drawings, any words are not translated.

AIMS

aim(s)]

aim 1] The exhaust-air purification method of the internal combustion engine characterized by to make the sulfur component used as the cause of making a sulfur oxide generating after combustion of the aforementioned internal combustion engine solidify using the sulfur component solidification agent containing the metallic element which has the function oxidize a sulfur component, in the exhaust-air purification method of the internal combustion engine which purifies the exhaust gas of an internal combustion engine, and a basic metallic element before exhaust gas flows into the exhaust-air purification catalyst of the NOx occlusion reduction type installed on the flueway.

aim 2] The exhaust air purification method of the internal combustion engine according to claim 1 characterized by mixing fuel mix the aforementioned sulfur component solidification agent beforehand.

aim 3] The exhaust air purification method of the internal combustion engine according to claim 1 characterized by filling the aforementioned sulfur component solidification agent in an inhalation-of-air path, a combustion chamber, or flueway apart from fuel.

aim 4] The exhaust air purification method of an internal combustion engine given in any of claims 1-3 they are that metallic element which has the function to oxidize the sulfur component contained in the aforementioned sulfur component solidification agent is characterized by being a transition element.

aim 5] The exhaust air purification method of an internal combustion engine given in any of claims 1-4 they are that basic metallic element contained in the aforementioned sulfur component solidification agent is characterized by being an alkali-metal element or an alkaline-earth-metal element.

aim 6] The exhaust air purification method of the internal combustion engine according to claim 5 characterized by the alkali-metal element which is contained in the aforementioned sulfur component solidification agent, and in which a basic metallic element has the atomic number beyond the atomic number of a potassium.

[anslation done.]

NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any
changes caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

*** shows the word which can not be translated.

In the drawings, any words are not translated.

TAILED DESCRIPTION

Detailed Description of the Invention]

[01]

[Technical field to which invention belongs] This invention inhibits decline in the rate of exhaust air purification by SO_x poisoning of the exhaust air purification catalyst of a NO_x occlusion reduction type, and relates to the exhaust air purification method of the internal combustion engine which can make the rate of purification of exhaust gas still higher.

[02]

[Description of the Prior Art] After the exhaust gas of an internal combustion engine is purified by exhaust air purification catalysts, such as a three way component catalyst, it is emitted to the atmosphere. And as one of such the exhaust air purification catalysts, when oxygen O₂ is in exhaust gas superfluously, occlusion of the nitrogen oxide NO_x is carried out, and when there is little oxygen O₂ in exhaust gas, the exhaust air purification catalyst of the NO_x occlusion reduction type which carries out NO_x discharge of the nitrogen oxide which carried out occlusion, and is used to return (the carbon monoxide CO and Hydrocarbon HC in exhaust gas oxidize at this time) is also used reasonably.

[03] By using such an exhaust air purification catalyst, the rate of exhaust air purification can be further raised by emitting and returning the nitrogen oxide NO_x which carried out occlusion of the nitrogen oxide NO_x in the exhaust gas at the time of RIN operation, and carried out occlusion at the time of SUTOIKI or rich operation. Such an exhaust air purification catalyst of a NO_x occlusion reduction type is more useful than the usual engine for raising the rate of exhaust air purification of the lean burn engine which performs RIN operation positively, and has contributed also to existence with a mpg improvement.

[04]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the exhaust air purification catalyst of these NO_x occlusion reduction types has the property to carry out occlusion of the sulfur oxide SO_x more stably than nitrogen oxide NO_x. The sulfur component contained in fuel and an engine oil produces the sulfur oxide SO_x in exhaust gas by oxidizing by combustion of an internal combustion engine. Although the sulfur component contained in fuel and an engine oil is a minute amount, since occlusion will be stably carried out to the exhaust air purification catalyst of a NO_x occlusion reduction type, the amount of occlusion is accumulated gradually and increases. If occlusion of the sulfur oxide SO_x is carried out to the exhaust air purification catalyst of a NO_x occlusion reduction type so much, it will become impossible to perform the occlusion of nitrogen oxide NO_x, and discharge and reduction proper. This is a "SO_x poisoning" phenomenon in the so-called exhaust air purification catalyst of a NO_x occlusion reduction type.

[05]

[In the exhaust air purification catalyst of the conventional NO_x occlusion reduction type, although most occlusion capacity is used for the occlusion of nitrogen oxide NO_x at the time of a new article, if SO_x poisoning is received, it will not be used for the occlusion of the small deer nitrogen oxide NO_x of occlusion capacity. If this SO_x poisoning can be inhibited, the large occlusion possible amount and the large amount which can be emitted of nitrogen oxide NO_x can be taken, and the exhaust air purification performance of the exhaust air purification catalyst of a NO_x occlusion reduction type can be raised sharply. In addition, although the thing of a publication etc. was known by 2000-27712,A as what inhibits SO_x poisoning of such a NO_x occlusion reduction catalyst, still, the effect was not enough and artificers attained this invention aiming at the improvement in a purification performance of the further exhaust gas.

[06] Therefore, the purpose of this invention inhibits SO_x poisoning of the exhaust air purification catalyst of a NO_x occlusion reduction type, and is to offer the exhaust air purification method of the internal combustion engine which can raise the rate of purification of exhaust gas further.

[07]

means for Solving the Problem] The exhaust air purification method of an internal combustion engine according to claim 1 The sulfur component solidification agent containing the metallic element which has the function to oxidize a sulfur component, in the exhaust air purification method of the internal combustion engine which purifies the exhaust gas of an internal combustion engine, and a basic metallic element is used. It is characterized by making the sulfur component used as the cause of making a sulfur oxide generating after combustion of an internal combustion engine identifiable, before exhaust gas flows into the exhaust air purification catalyst of the NOx occlusion reduction type installed in the flueway.

008] The exhaust air purification method of an internal combustion engine according to claim 2 is characterized by mixing fuel with a sulfur component solidification agent beforehand in invention according to claim 1.

009] The exhaust air purification method of an internal combustion engine according to claim 3 is characterized by filling a sulfur component solidification agent in an inhalation-of-air path, a combustion chamber, or a flueway apart from fuel in invention according to claim 1.

010] It is characterized by the metallic element which has the function for the exhaust air purification method of an internal combustion engine according to claim 4 to be included in a sulfur component solidification agent in invention given in any of claims 1-3 they are and to oxidize a sulfur component being a transition element.

011] It is characterized by the basic metallic element by which the exhaust air purification method of an internal combustion engine according to claim 5 is included in a sulfur component solidification agent in invention given in any of claims 1-4 they are being an alkali-metal element or an alkaline-earth-metal element.

012] It is characterized by the exhaust air purification method of an internal combustion engine according to claim 6 using an alkali-metal element which is contained in a ***** component solidification agent in invention according to claim 5 and in which a basic metallic element has the atomic number beyond the atomic number of a potassium.

013] Embodiments of the Invention] 1 operation gestalt of the exhaust air purification method of this invention is explained below. The internal combustion engine (engine) 1 which has the purge which performs the purification method of this operation gestalt is shown in drawing 1.

014] Although the engine 1 explained below is a multiple cylinder engine, it shows only a breath cylinder of them as a cross section here. An engine 1 is a cylinder-injection-of-fuel type engine which injects fuel in the direct cylinder 3, and is a RIN barn (lean combustion) engine. An engine 1 generates driving force by lighting to the gaseous mixture in each cylinder 3 with an ignition plug 2. On the occasion of combustion of an engine 1, it passes along the inhalation-of-air path 4, it is mixed with the fuel injected from the injector 5, and the air inhaled from the outside turns into a gaseous mixture. Between the interior of a cylinder 3, and the inhalation-of-air path 4, it is opened and closed by the inhalation-of-air bulb 6. The gaseous mixture which burned inside the cylinder 3 is exhausted by the flueway 7 as exhaust gas. Between the interior of a cylinder 3, and a flueway 7, it is opened and closed by the exhaust air bulb 8.

015] On the inhalation-of-air path 4, the throttle valve 9 which adjusts the inhalation air content inhaled in a cylinder 3 is arranged. The throttle position sensor 10 which detects the opening is connected to this throttle valve 9. A throttle valve 9 is accompanied and the accelerator position sensor 12 which detects the treading-in position of an accelerator pedal 11, the throttle motor 13 which drives a throttle valve 9 are arranged. Moreover, although not shown in drawing 1, on the inhalation-of-air path 4, the intake temperature sensor which detects the temperature of inhalation air is also attached.

016] Moreover, the surge tank 14 is formed in the downstream of a throttle valve 9, and the vacuum sensor 15 and the cold start injector 17 are arranged in the interior of a surge tank 14. The vacuum sensor 15 detects the pressure in the inhalation-of-air path 4 (pressure-of-induction-pipe force). The cold start injector 17 is for raising the startability between the colds of an engine 1, carries out diffusion spraying of the fuel, and makes a homogeneous gaseous mixture in a surge tank 14 at the time of starting between the colds.

017] The swirl control valve 18 is arranged in the downstream by the pan of a surge tank 14. The swirl control valve 18 is for generating the swirl stabilized inside the cylinder 3 at the time of lean combustion (stratification combustion). The swirl control valve 18 is accompanied and DC motor 20 which drives the SCV position sensor 19 which detects the opening of the swirl control valve 18, and the swirl control valve 18 is arranged.

018] Moreover, the inhalation-of-air bulb 6 in the engine 1 of this operation gestalt can carry out adjustable control of opening-and-closing timing according to the adjustable valve timing mechanism 21. The opening-and-closing operation of the inhalation-of-air bulb 6 is detectable with the cam position sensor 22 which detects the rotation position of a cam shaft in which the cam which makes the inhalation-of-air bulb 6 open and close is formed. Furthermore, near a crankshaft of an engine 1, the crank position sensor 23 which detects the rotation position of a crankshaft is attached. One can also ask for the position of the piston 24 in a cylinder 3, and an engine speed from the output of the crank position sensor 23. The coolant temperature sensor 26 which detects the knock sensor 25 which detects knocking of an engine 1,

a circulating water temperature is also attached in the engine 1.

19] On the other hand, on the flueway 7, the catalyst 27 is arranged at the side near engine 1 main part at the time of starting which is the usual three way component catalyst. At the time of starting, since it is close to the combustion chamber (cylinder 3) of an engine 1, the catalyst 27 is arranged so that a temperature up may be easy to be carried out, it may go up even to catalytic activity temperature at an early stage more immediately after engine starting and the toxic substance in exhaust gas may be purified with exhaust gas. This engine 1 is 4 cylinders and the catalyst 27 is attached to 2 cylinders at the time of every one a total of two starting. At the time of each starting, the exhaust gas temperature sensor 28 is attached in the catalyst 27, respectively, and the exhaust gas temperature sensor 28 has detected temperature of exhaust gas for it.

20] At the time of starting, by the downstream of a catalyst 27, an exhaust pipe is packed into one and the exhaust air purification catalyst 39 of a NOx occlusion reduction type is arranged. The exhaust air purification catalyst 39 of this occlusion reduction type is explained in detail later on. The air-fuel ratio sensor 40 which detects the exhaust air-fuel ratio of the exhaust gas which flows into the exhaust air purification catalyst 39 is attached in the upstream of exhaust air purification catalyst 39. The linear air-fuel ratio sensor which can detect linearly from a rich region as an air-fuel ratio sensor 40, exhaust air applying it to a RIN region, O2 sensor (oxygen sensor) which detects whether an exhaust air air-fuel ratio is in a rich region or it is in a RIN region in turning on and off are used.

21] Furthermore, it applies to the inhalation-of-air path 4 from a flueway 7, and the external EGR (Exhaust Gas circulation) path 43 which makes exhaust gas flow back is formed. The inhalation-of-air path 4 side of the external EGR path 43 is connected to a surge tank 14, and the flueway 7 side is connected to the upstream of a catalyst 27 at the time of starting. On the external EGR path 43, EGR valve 44 which adjusts the exhaust air capacity made to flow back is arranged. An EGR mechanism returns some exhaust gas to the inhalation-of-air path 4 using the inlet-pipe negative pressure in the inhalation-of-air path 4, and acquires NOx generation depressor effect and the improvement effect in g. In addition, the internal-EGR control which acquires the same effect by controlling the opening-and-closing timing of the inhalation-of-air bulb 6 may also be used together.

22] The fuel stored in the fuel tank 29 is sent out with the low voltage fuel pump 30 for sending out, and after this passes the fuel filter 31 in the injector 5 of an engine 1 and is high-pressure-ized with the high-pressure fuel pump 32, it is supplied. Lean combustion is possible for this engine 1, and in order that it may make good lean combustion (stratification combustion) perform, after it must make the state where injected fuel directly into the cylinder 3 in a compression stroke, and it was suitable for stratification combustion form and makes fuel high pressure for the reason, it is injected with an injector 5.

23] An injector 5 is accompanied, and in order to perform precise control, the fuel-pressure sensor 33 which detects pressure of fuel is also arranged. The high-pressure fuel pump 32 has high-pressure-ized fuel using rotation of the lever of an engine 1, i.e., the cam shaft by the side of the exhaust air bulb 8. In addition, to the cold start injector 17, fuel sent out with the low voltage fuel pump 30 is supplied as it is.

24] A fuel tank 29 is accompanied and the charcoal canister 34 which carries out the uptake of the fuel which is evaporated in the fuel tank 29 is arranged. The charcoal canister 34 has the charcoal filter inside, and carries out the uptake of the evaporation fuel by this charcoal filter. And having the amount of purges controlled by the purge control valve 35, it is purged by the inhalation-of-air path 4, and the fuel by which the uptake was carried out burns within a cylinder 3. In addition, the return pipe 36 which returns the remaining fuel by which fuel injection was not carried out to fuel tank is also attached in the fuel tank 29.

25] The ignition plug 2 mentioned above, an injector 5, a throttle position sensor 10, the accelerator position sensor, the throttle motor 13, the vacuum sensor 15, the cold start injector 17, DC motor 20, the actuator of the adjustable valve timing mechanism 21, The actuators and sensors of the cam position sensor 22, the crank position sensor 23, a knock sensor 25, a coolant temperature sensor 26, an exhaust gas temperature sensor 28, a purge control valve 35, the air-fuel ratio sensor 40, EGR valve 44, an intake temperature sensor, or others It connects with the electronic control unit (ECU) 37 which controls an engine 1 synthetically.

26] In addition, in the system shown in drawing 1, the electronics control drive unit (EDU) 38 is formed between ECU37 and the injector 5. EDU38 is for amplifying the drive current from ECU37 and driving an injector 5 by the high voltage and the high current. These actuators and sensors were controlled based on the signal from ECU37, or they have it out the detection result to ECU37. ECU37 has ROM which stored the backup RAM by which the content of storage is held with RAM which memorizes various amount of information, such as CPU, the result of an operation, etc. which calculate inside, and a battery, and each control program. ECU37 controls an engine 1 based on various amount of information, such as inhalation-of-air path internal pressure and an air-fuel ratio.

27] The exhaust air purification catalyst 39 of a NOx occlusion reduction type is explained.

28] The exhaust air purification catalyst 39 on the support by which the front face was coated with the thin film layer

in alumina. Besides noble metals, such as platinum, palladium, and a rhodium, on an alumina coating layer Alkali (K, Na, Li, Cs, etc.), alkaline earth metal (Ba, calcium, etc.), or rare earth elements (La, Y, etc.) are made to port further. When an engine is operated with a RIN air-fuel ratio, it enables it to carry out occlusion of the NOx contained in exhaust gas. For this reason, in addition to the function which purifies HC, CO, and NOx in the exhaust gas en burning a function [the function as a usual three way component catalyst], i.e., theoretical air fuel ratio near, the aust air purification catalyst 39 can carry out occlusion of the NOx contained in exhaust gas with a RIN air-fuel ratio.

29] NOx by which occlusion was carried out to the exhaust air purification catalyst 39 is emitted when it burns in a air-fuel ratio or theoretical air fuel ratio (SUTOIKI air-fuel ratio), and it is returned and purified by HC in exhaust , and CO (at this time, HC and CO oxidize simultaneously and are purified). For this reason, when the amount of x occlusion of the exhaust air purification catalyst 39 is judged to have approached to the limit, the so-called rich ke operation to which NOx by which operated the short-time engine and occlusion was carried out with the rich air- l ratio is made to return may be performed compulsorily.

30] As mentioned above, the exhaust air purification catalyst 39 has the property to carry out occlusion of the SOx only, rather than NOx, and SOx poisoning produces it by this. With this operation form, the sulfur component stituting such a cause of SOx is solidified, the SOx concentration in exhaust gas is reduced, and the amount of SOx which occlusion is carried out to the exhaust air purification catalyst 39 of a NOx occlusion reduction type is uced. Consequently, the capacity (NOx occlusion possible amount) used for NOx occlusion reduction of the exhaust purification catalyst 39 can be expanded, and the rate of purification of NOx in exhaust gas can be raised.

31] For example, it is avoidable to make NOx flow into a downstream without being able to finishing carrying out occlusion of the NOx if the NOx occlusion possible amount of the exhaust air purification catalyst 39 has the good ger one and an occlusion possible amount is large, since rich spike operation mentioned above depending on erational status may not be able to be performed. The purification method of this operation form uses a sulfur nponent solidification agent, in order to solidify a sulfur component.

32] What is necessary is just to solidify the solidification, before flowing into the exhaust air purification catalyst 39, ough the sulfur component in exhaust gas is solidified using a sulfur component solidification agent (only iceforth a "solidification agent"). In this case, rather than a cylinder 3, you may add in the inhalation air of an stream, and may add within a cylinder 3, and addition of a sulfur component solidification agent may be added to the aust gas discharged from the cylinder 3. Moreover, it may be beforehand added by fuel (gasoline) and you may add a fuel tank.

33] The solidification agent of this operation form contains the metallic element (only henceforth "the metallic ment which has an oxidization function") which has the function to oxidize a sulfur component, and the basic tallic element. By having both this component, a sulfur component can be solidified effectively. Here, the metallic ment which has an oxidization function is effective in it being a transition element. Furthermore, as a basic metallic ment, it is desirable that they are an alkali-metal element or an alkaline-earth-metal element, and it is desirable that it especially the alkali metal which has the atomic number beyond the atomic number of a potassium especially.

34] Specifically as a metallic element which has an oxidization function, there are Pt, Pd, Rh, Fe, Ce, In, Ag, Au, and Among these, things other than In are transition elements. On the other hand, specifically as a basic metallic element, re are Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, calcium, Sr, Ba, Ra, aluminum, Zn, Zr, and La. Among these, alkali metal is Li, , K, Rb, Cs, and Fr, among these the things with the atomic number beyond the atomic number of a potassium are K, , Cs, and Fr. Alkaline earth metal is Be, Mg, calcium, Sr, Ba, and Ra.

35] It is thought that solidification of a sulfur component is performed as follows (the metallic element which is here has an oxidization function is set to M1, and a basic metallic element is set to M2). SO2 and SO3 are generated by nbustion of an engine 1. And these are SO2-(M1) ->SO3 ->M2SO3 ->M2SO4. -- It reacts like **.

36] As mentioned above, oxidation reaction of a sulfur component becomes easy to progress by making a idification agent contain the metallic element which has an oxidization function. That is, as shown in the above-ntioned **, SO2 tends to turn into SO3, can turn into it, and can raise the sulphuric rate of solidification. And the fur oxide which oxidized is solidified by the basic metallic element as a sulfite or a sulfate.

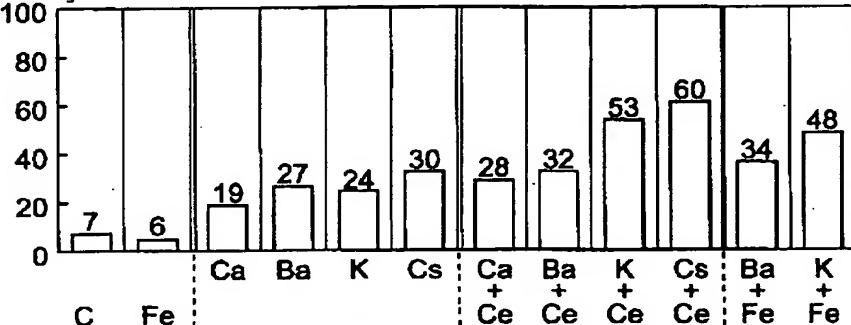
37] At this time, the rate of solidification of a sulfur component can be raised by using alkali metal with the atomic mber beyond the atomic number of a potassium as a basic metallic element. The alkali metal in which this has the mic number beyond the atomic number of a potassium is SO2 ->M2SO2-(M1) ->M2SO3 ->M2SO4 in addition to ** which was easy to be connected with a sulfur component and mentioned above since base was strong. -- A reaction like occurs and it is thought that the rate of solidification of a sulfur component improves as a result. (By the above-ntioned **, it is thought that the metallic element M1 which has an oxidization function oxidizes compound M2SO2 sulfurous-acid-gas SO2 and the basic metallic element M2.)

138] Usually, under the elevated temperature at the time of combustion like [at the time of combustion of internal combustion engines, such as an engine 1], although it once oxidizes to SO₃, SO₂ cannot desire improvement in the rate solidification of sulfur, unless the reaction of ** mentioned above also occurs, since it will be in sulfurous-acid-gas 2 state from SO₃ gas in chemical equilibrium. In addition, although there may be an SO etc., since this serves as SO₂ 1 SO₃ by oxidizing as SO_x, it is solidified as mentioned above after that.

139] The effect of a solidification agent mentioned above was verified experimentally. What supplied the solidification agent in the fuel which contains 500 ppm of sulfur contents by the weight ratio was used for the experiment as examination fuel. The SO_x concentration in the exhaust gas when operating an engine on the conditions those loads an engine speed is 2000rpm and are 60Nm was measured, and the decrement from the SO_x concentration in the exhaust gas when operating with the usual fuel which does not supply a solidification agent was computed as a rate of solidification of a sulfur component. In addition, the input of a solidification agent is calculated from the number of theoretical mols of a generation sulfur salt (M₂SO₄) with the basic metallic element (M₂) contained in a solidification agent, and the sulfur contained in fuel. The rate of solidification of the sulfur component at the time of taking each element contain as each solidification agent is shown in the next [table 1].

140]

Table 1]



固体化剤含有元素

141] Since there is no partner for forming a salt only in the case of the metallic element (Ce, Fe) which has an oxidization function so that clearly from [Table 1], though natural, it is almost ineffective. Although there is an effect of % - about 30% of rates of solidification when only a basic metallic element (calcium, Ba, K, Cs) is included, when these both are made to contain, there is further effect. Especially, as a basic metal, when the alkali-metal element (K,) which has the atomic number beyond the atomic number of a potassium is used, there is a fast effect. Furthermore, the metallic element (Ce, Fe) which has the oxidization function used here, the direction in the case of using Ce together with a basic metal had the good rate of solidification, and the combination of K and Ce had the best rate of solidification.

142] In addition, the solidification agent may contain as ion the metallic element which has an oxidization function, the metallic element which has base, and may contain it as a compound of fusibility. A solidification agent may be prepared with various forms, such as what also melted to the solvent the compound of fusibility which a solid-state, a liquid, or a gas is sufficient as, and was mentioned above, and a solid-state which melts considering the gasoline used as a solvent.

143] For example, the potassium citrate and calcium naphthenate which are the compound of a basic metal are melted ethanol, it considers as ion in a solution, and it is possible to add this to the gasoline which is fuel. Or potassium carbonate, sodium carbonate, and calcium hydroxide which are the compound of a basic metal are melted with water, it considers as ion in solution, and spraying this on an inhalation-of-air path, or a cylinder and a flueway, and adding is also considered.

144] Since it becomes that the occlusion of the SO_x is hard to be carried out to the exhaust air purification catalyst 39 a NO_x occlusion reduction type by making most sulfur components contained in exhaust gas solidify as mentioned above, the occlusion capacity of the part and the exhaust air purification catalyst 39 can be used for the occlusion of SO_x, and the rate of purification of NO_x can be raised.

145] In order to add a solidification agent, some methods can be considered as mentioned above. First, the case where it is made to mix the sulfur component solidification agent mentioned above is explained briefly. The internal combustion engine of drawing 1 mentioned above has shown the composition in this case. In this case, the engine 1 hole containing a pumping system and a fuel system is functioning as a sulfur component solidification means to make

olidification agent solidify. Here, the potassium is used as a basic alkali-metal element, and the solution which melted potassium citrate to ethanol is used as a fixed agent. This fixed agent is made to contain Ce further as an octylic acid um as a transition-metals element which has an oxidization function.

146] This solidification agent was supplied in the fuel tank 29. the injection of a solidification agent is [that it is easy make a mixing ratio with the gasoline which is fuel into a predetermined mixing ratio] convenient if it carries out medately after carrying out the until [full] supplement of the fuel at a gas tank etc. Thus, if a solidification agent is led to the gasoline which is fuel, by injecting and burning fuel in a cylinder 3, the reaction which solidifies the sulfur nponent mentioned above will occur, the sulfur component in exhaust gas (the origin of it is a sulfur component in fuel or an engine oil) will be solidified, and occlusion will not be carried out to the exhaust air purification catalyst 39.

147] Next, the case where it adds by making the sulfur component solidification agent mentioned above spray on the alation-of-air path 4 is explained briefly. The engine 1 in this case and the composition of the circumference of it are own in drawing 2 . In addition, the same sign is attached about a composition part the same as that of what is shown drawing 1 mentioned above, or equivalent, and the detailed explanation is omitted. Here, the potassium is used as a basic alkali-metal element, and potassium-hydroxide solution is used as a fixed agent. This fixed agent is made to itain Ce further as an octylic acid cerium as a transition-metals element which has an oxidization function.

148] And the solidification agent tank 41 which accumulates this solidification agent is arranged along with the gine 1. Piping is allotted from the solidification agent tank 41 even to the surge tank 14, and the spraying nozzle 16 which sprays a solidification agent towards the inside of a surge tank 14 is connected at the nose of cam of this piping. reover, in the middle of this piping, the spraying pump 42 for spraying a solidification agent is arranged. The aying pump 42 is driven by a part of power of a battery, or output of an engine 1. Furthermore, the spraying nozzle is connected to ECU37 mentioned above, and the spraying timing and the amount of spraying of a solidification ent are controlled by ECU37.

149] If a solidification agent is sprayed to inhalation air using a spraying nozzle 16, it will burn with the fuel with ich the inhalation of air of this was carried out into the cylinder 3 as it was, and it was injected from the injector 5. nsequently, the reaction which solidifies the sulfur component mentioned above will occur, the sulfur component in ainst gas (the origin of it is a sulfur component in fuel or an engine oil) will be solidified, and occlusion will not be ried out to the exhaust air purification catalyst 39. In this case, the spraying nozzle 16 which supplies a solidification ent, the solidification agent tank 41, the spraying pump 42, etc. are functioning as the engine 1 whole containing a piping system and a fuel system as a sulfur component solidification means to make a solidification agent solidify.

150] Next, the case where it adds by making the sulfur component solidification agent mentioned above spray into ainder 3 is explained briefly. The engine 1 in this case and the composition of the circumference of it are shown in rawing 3 . In addition, the same sign is attached about a composition part the same as that of what is shown in rawing 1 and rawing 2 which were mentioned above, or equivalent, and the detailed explanation is omitted. Here, the potassium is used as a basic alkali-metal element, and potassium-hydroxide solution is used as a fixed agent. This fixed ent is made to contain Ce further as an octylic acid cerium as a transition-metals element which has an oxidization ction.

151] And the solidification agent tank 41 which accumulates this solidification agent is arranged along with the gine 1. Piping is allotted from the solidification agent tank 41 to the cylinder 3, and the spraying nozzle 16 which sprays a solidification agent towards the interior of a cylinder 3 is connected at the nose of cam of this piping. reover, in the middle of this piping, the spraying pump 42 for spraying a solidification agent is arranged. The aying pump 42 is driven by a part of power of a battery, or output of an engine 1. Furthermore, the spraying nozzle is connected to ECU37 mentioned above, and the spraying timing and the amount of spraying of a solidification ent are controlled by ECU37.

152] If a solidification agent is sprayed into a cylinder 3 using a spraying nozzle 16, the reaction which solidifies the fur component mentioned above will occur, the sulfur component in exhaust gas (the origin of it is a sulfur nponent in fuel or an engine oil) will be solidified, and occlusion will not be carried out to the exhaust air purification alyst 39. The spraying nozzle 16 which supplies a solidification agent, the solidification agent tank 41, the spraying mp 42, etc. are functioning as the engine 1 whole which contains a pumping system and a fuel system also in this case a sulfur component solidification means to make a solidification agent solidify.

153] Next, the case where it adds by making the sulfur component solidification agent mentioned above spray on a way 7 is explained briefly. The engine 1 in this case and the composition of the circumference of it are shown in rawing 4 . In addition, the same sign is attached about a composition part the same as that of what is shown in rawing 1 mentioned above - rawing 3 , or equivalent, and the detailed explanation is omitted. Here, the potassium is used as a basic alkali-metal element, and potassium-hydroxide solution is used as a fixed agent. This fixed agent is made to itain Ce further as an octylic acid cerium as a transition-metals element which has an oxidization function.

154] And the solidification agent tank 41 which accumulates this solidification agent is arranged along with the engine 1. Piping is allotted from the solidification agent tank 41 to the flueway 7, and the spraying nozzle 16 which sprays a solidification agent on the flueway 7 of the upstream of the exhaust air purification catalyst 39 is connected at the nose of cam of this piping. Moreover, in the middle of this piping, the spraying pump 42 for spraying a solidification agent is arranged. The spraying pump 42 is driven by a part of power of a battery, or output of an engine 1. Furthermore, the spraying nozzle 16 is connected to ECU37 mentioned above, and the spraying timing and the amount of spraying of a solidification agent are controlled by ECU37.

155] If a solidification agent is sprayed on flueway top 7 using a spraying nozzle 16, the reaction which a solidification agent is mixed with the exhaust gas containing a sulfur component, and solidifies the sulfur component mentioned above will occur. The heat which exhaust gas has may make this reaction time promote a reaction. The sulfur component in exhaust gas (the origin of it is a sulfur component in fuel or an engine oil) will be solidified by this reaction, and occlusion will not be carried out to the exhaust air purification catalyst 39. The spraying nozzle 16 which supplies a solidification agent, the solidification agent tank 41, the spraying pump 42, etc. are functioning as the engine 1 whole which contains a pumping system and a fuel system also in this case as a sulfur component solidification means to make a solidification agent solidify.

156] Next, the case where it adds by making the sulfur component solidification agent mentioned above spray on the external EGR path 43 is explained briefly. The engine 1 in this case and the composition of the circumference of it are shown in drawing 5. In addition, the same sign is attached about a composition part the same as that of what is shown in drawing 1 mentioned above - drawing 4, or equivalent, and the detailed explanation is omitted. Here, the potassium is used as a basic alkali-metal element, and potassium-hydroxide solution is used as a fixed agent. This fixed agent is to contain Ce further as an octylic acid cerium as a transition-metals element which has an oxidization function.

157] And the solidification agent tank 41 which accumulates this solidification agent is arranged along with the engine 1. Piping is allotted on the solidification agent tank 41 shell external EGR path 43, and the spraying nozzle 16 which sprays a solidification agent on the interior on the external EGR path 43 is connected at the nose of cam of this engine. Moreover, in the middle of this piping, the spraying pump 42 for spraying a solidification agent is arranged. The spraying pump 42 is driven by a part of power of a battery, or output of an engine 1. Furthermore, the spraying nozzle 16 is connected to ECU37 mentioned above, and the spraying timing and the amount of spraying of a solidification agent are controlled by ECU37.

158] If a solidification agent is sprayed on the external EGR path 43 using a spraying nozzle 16, a solidification agent will be mixed with the exhaust gas containing a sulfur component, and will burn further with the fuel which it was mixed with inhalation air on the inhalation-of-air path 4, and the inhalation of air of this was carried out into the cylinder 3 as it was, and was injected from the injector 5. Consequently, the reaction which solidifies the sulfur component mentioned above occurs. The sulfur component in exhaust gas (the origin of it is a sulfur component in fuel or an engine oil) will be solidified by this reaction, and occlusion will not be carried out to the exhaust air purification catalyst 39. The spraying nozzle 16 which supplies a solidification agent, the solidification agent tank 41, the spraying pump 42, etc. are functioning as the engine 1 whole which contains a pumping system and a fuel system also in this case as a sulfur component solidification means to make a solidification agent solidify.

159] Effect of the Invention] According to invention according to claim 1, by the sulfur component solidification agent, since the sulfur component used as the cause of making a sulfur oxide generating after combustion of an internal combustion engine is made to solidify before exhaust gas flows into the exhaust air purification catalyst of the NOx occlusion reduction type installed on the flueway, SOx poisoning of the exhaust air purification catalyst of a NOx occlusion reduction type can be inhibited, and purification of exhaust gas can be raised further. And the sulfur component solidification agent mentioned above contains the metallic element which has the function to oxidize a sulfur component, and the basic metallic element as an important thing. Consequently, the sulfur oxide leading to SOx poisoning of an exhaust air purification catalyst can be solidified effectively, and improvement in a purification performance can be realized certainly.

160] According to invention according to claim 2, ratio adjustment of the addition of the sulfur component solidification agent to fuel quantity becomes easy by making fuel contain a sulfur component solidification agent. On the other hand, since a sulfur component solidification agent is added in an inhalation-of-air path, a combustion chamber, or a flueway apart from fuel, while being able to choose the addition position and addition stage suitable for the reaction of solidification according to invention according to claim 3, an addition (it contains to add) can be adjusted according to the operational status of an internal combustion engine etc. In any case, it contributes to the improvement of the rate of solidification of a sulfur component. What is necessary is just to adopt the more nearly optimal one according to a situation.

61] Since according to invention according to claim 5 the basic metallic element which is an alkali-metal element or alkaline-earth-metal element tends to react with a sulfur component and tends to form a salt (solid), the rate of solidification of a sulfur component can be raised. In this case, since it is easy to form especially a sulfur component (a salt (solid) to be the alkali-metal element according to claim 6 in which a basic metallic element has the atomic number beyond the atomic number of a potassium like, the rate of solidification of a sulfur component can be raised further.

anslation done.]

NOTICES *

U.S. Patent Office is not responsible for any
changes caused by the use of this translation.

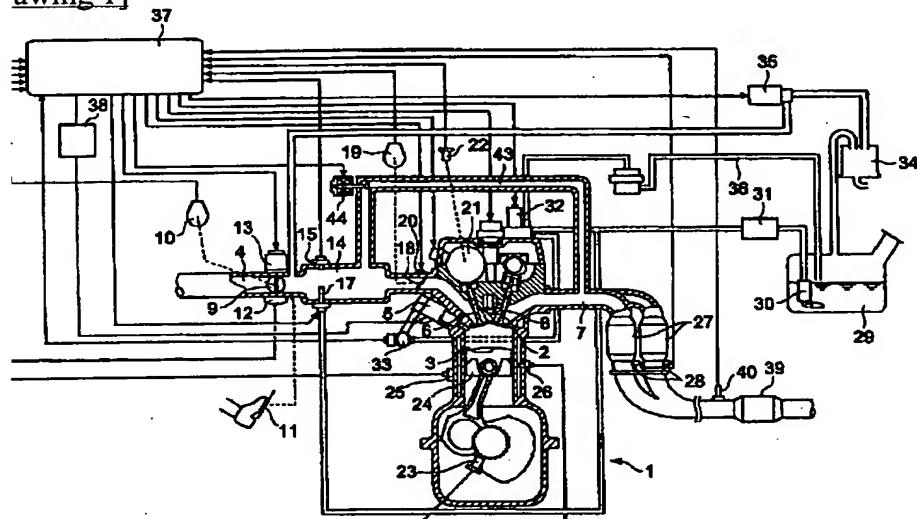
This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

*** shows the word which can not be translated.

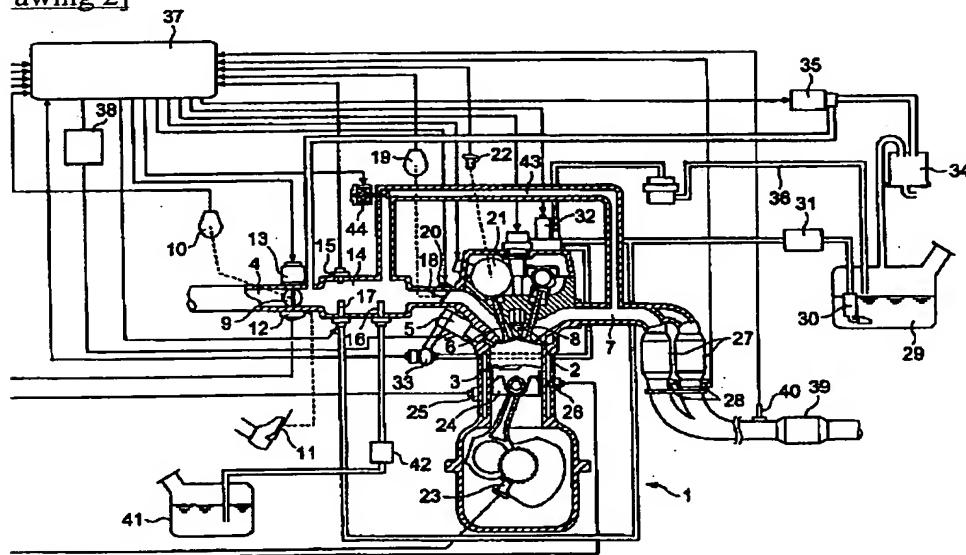
In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

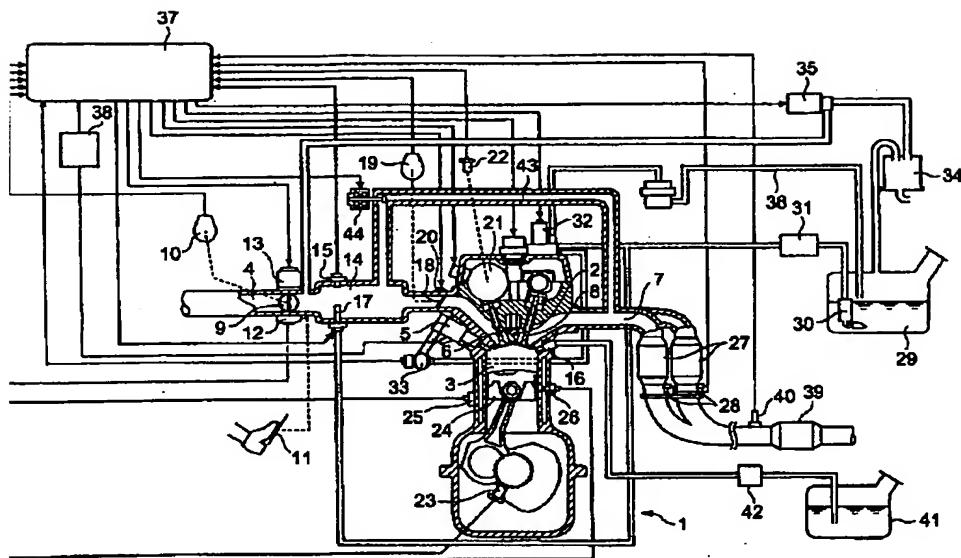
Drawing 1]



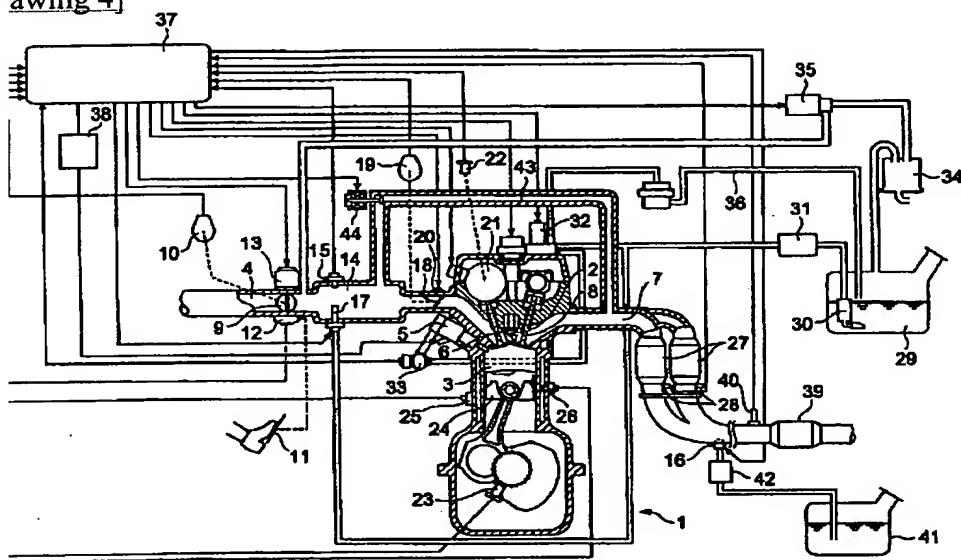
Drawing 2]



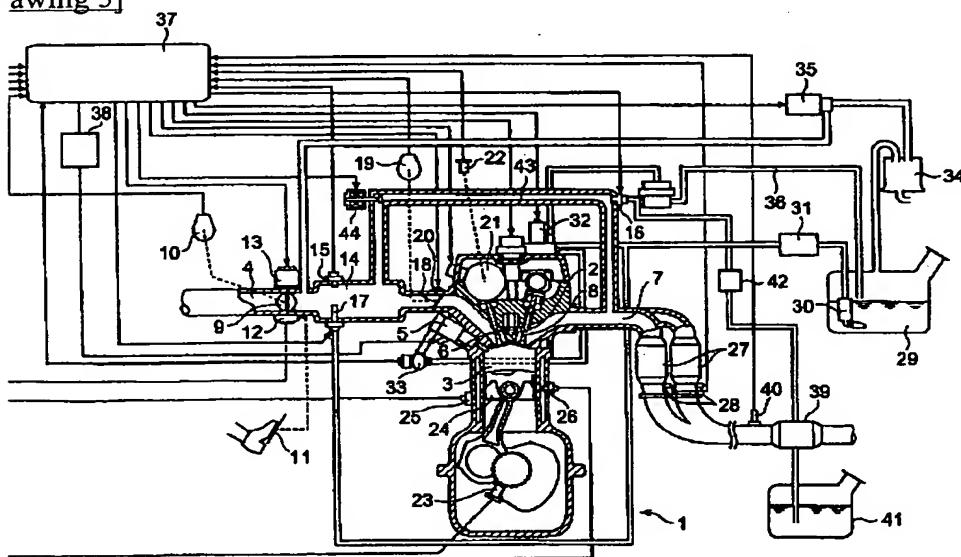
Drawing 3]



Drawing 4]



Drawing 5]



nslation done.]